(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

- (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/066610 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation7: C07D 277/56, A01N 43/78
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/00589

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Januar 2003 (22.01.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 04 391.4 4. Februar 2002 (04.02.2002)

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). RIECK, Heiko [DE/FR]; 9, rue Claude Monet, F-69110 Foy-lès-Lyon (FR). DUNKEL, Raif [DE/DE]; Krischerstr. 22, 40789 Monheim (DE). WACHEN-DORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; Neuenkamper Weg 48, 42799 Leichlingen (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, 42799 Leichlingen (DE). JAETSCH, Thomas [DE/DE]; Innere Kanalstr. 220,

50670 Köln (DE). WACHTLER, Peter [DE/DE]; Doerperhofstr. 35, 47800 Krefeld (DE).

AKTIENGESELLSCHAFT; Legal and Patents, Patents

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE

and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

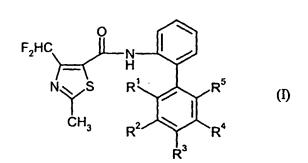
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: DIFLUOROMETHYL THIAZOLYL CARBOXANILIDES
- (54) Bezeichnung: DIFLUORMETHYL THIAZOLYL CARBOXANILIDE



- (57) Abstract: The invention relates to the novel difluoromethyl thiazolyl carboxanilides of formula (I), wherein R1, R2, R3, R4 and R5 are defined as in the description. The invention also relates to several methods for producing said substances and to their use for controlling undesired microorganisms, as well as to novel intermediates and their production.
- (57) Zusammenfassung: Neue Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) in welcher R1, R2, R3, R4 und R5 die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zum Herstellen dieser Stoffe und deren Verwendung zum Bekämpfen

von unerwünschten Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Difluormethylthiazolylcarboxanilide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Difluormethylthiazolylcarboxanilide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen im Pflanzenschutz und Materialschutz.

Es ist bereits bekannt geworden, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vergleiche z.B. EP-A 0 545 099). Die Wirksamkeit der dort beschriebenen Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I)

$$F_2HC$$
 O
 N
 S
 R^1
 R^5
 CH_3
 R^2
 R^3
 R^4

15 in welcher

20

25

5

10

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen, mit der Maßgabe, dass R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

 R^1 und R^2 oder R^2 und R^3 außerdem gemeinsam für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Alkenylen stehen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) erhält, indem man

a) Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II)

$$F_2HC$$
 X^1
 CH_3
 (II)

5

in welcher

X¹ für Halogen steht,

mit Anilinderivaten der Formel (III)

$$R^{1}$$
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
(III)

10

15

in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

b) Difluormethylthiazolylcarboxhalogenanilide der Formel (IV)

$$F_2HC$$
 N
 S
 CH_3
 (IV)

in welcher

X² für Brom oder Iod steht,

mit Boronsäurederivaten der Formel (V)

$$G^1 - O - G^2$$
 $R^1 - R^5$
 $R^2 - R^4$
 R^4
 R^5
 R^5

5

in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

 G^1 und G^2 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

10

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

15 c) Difluormethylthiazolylcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

in welcher

G³ und G⁴ jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

20

mit Halogenbenzolderivaten der Formel (VII)

WO 03/066610

- 4 -

in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben, X³ für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy steht,

5

25

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.
- Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.
- Die erfindungsgemäßen Difluormethylthiazolylcarboxanilide sind durch die Formel 20 (I) allgemein definiert.

Bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Cyclopropyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethyl-

thio oder Trifluormethylthio stehen, mit der Maßgabe, dass R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

R¹ und R² oder R² und R³ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls durch Fluor,

Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Butadienylen stehen.

Besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

- 10 R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio oder Trifluormethylthio stehen, mit der Maßgabe, dass R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen.
- Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher
 - R¹, R², R⁴ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen und R³ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

20

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

 R^1 , R^2 , R^4 und R^5 jeweils für Wasserstoff stehen und

25 R³ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

30

 R^1 , R^2 , R^4 und R^5 jeweils für Wasserstoff stehen und R^3 für Cyano steht.

15

25

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

R², R⁴ und R⁵ für jeweils Wasserstoff stehen und

5 R¹ und R³ unabhängig voneinander die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

10 R², R⁴ und R⁵ für jeweils Wasserstoff stehen und

R¹ und R³ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl stehen.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

R¹, R⁴ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen und
R² und R³ unabhängig voneinander die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

 R^1 , R^4 und R^5 jeweils für Wasserstoff stehen und

R² und R³ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl stehen.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

R¹, R³ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen und
R² und R⁴ unabhängig voneinander die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

R¹, R³ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen und

5 R² und R⁴ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl stehen.

Außerdem ganz besonders bevorzugt sind Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R⁵ für Wasserstoff steht.

10

Verwendet man 2-Methyl-4-(difluormethyl)-1,3-thiazol-5-carbonylchlorid und 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe sowie ein Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens a) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

15

20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht X¹ bevorzugt für Chlor.

Die Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bekannt und/ oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vergleiche z.B. EP-A 0 276 177).

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Aniline sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für

10

15

20

diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Anilin-Derivate der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. z.B. Bull. Korean Chem. Soc. <u>2000</u>, <u>21</u>, 165-166; Chem. Pharm. Bull. <u>1992</u>, <u>40</u>, 240-4; JP 09132567).

Verwendet man N-(2-Iodphenyl)-2-methyl-4-(difluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid und 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalystor und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens b) kann durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylthiazolylcarboxhalogenanilide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht X² bevorzugt für Brom oder Iod.

Die Difluormethylthiazolylcarboxhalogenanilide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

d) Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II)

$$F_2HC$$
 X^1
 CH_3
 (II)

WO 03/066610

in welcher

X¹ für Halogen steht,

mit 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin umsetzt.

5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren a) beschrieben worden.

10

25

30

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Stoffe 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin sind bekannte Synthesechemikalien.

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäurederivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. G¹ und G² stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Boronsäurederivate der Formel (V) sind bekannte Synthesechemikalien. Sie können auch unmittelbar vor der Reaktion direkt aus Halogenbenzolderivaten und Boronsäureestern hergestellt und ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt werden (siehe auch die Herstellungsbeispiele).

Verwendet man 2-Methyl-N-[2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-4-(difluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid und 3-Chlor-4-fluorphenyl-trifluormethansulfonsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens c) kann durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylthiazolylcarboxanilid-Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen G^3 und G^4 bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Die Difluormethylthiazolylcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

10

5

e) Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II)

$$F_2HC$$
 X^1
 CH_3
 (II)

in welcher

X1 für Halogen steht,

15

mit Anilinboronsäurederivaten der Formel (VIII)

in welcher

WO 03/066610

G³ und G⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren a) beschrieben worden.

10

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäurederivate sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen G³ und G⁴ bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäurederivate der Formel (VIII) sind bekannte Synthesechemikalien.

20

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenbenzolderivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) stehen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. X³ steht bevorzugt für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy.

30

25

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens a), d) und e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise

WO 03/066610 PCT/EP03/00589

Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die erfindungsgemäßen Verfahren a), d) und e) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

20

5

10

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a), d) und e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

25

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilinderivat der Formel (III) ein.

30

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (III) setzt man pro Mol des Difluormethylthiazolylcarbonsäure-

WO 03/066610 PCT/EP03/00589

5

10

15

20

25

30

- 13 -

halogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol des Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilinboronsäurederivat der Formel (VIII) ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren b) und c) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tbutylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens b) und c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren b) und c) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, fluoride,

WO 03/066610

- 14 -

phosphate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kaliumtert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Cäsiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

10

15

20

25

30

5

Die erfindungsgemäßen Verfahren b) und c) werden in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes, durchgeführt. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid oder 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid infrage.

Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand, wie beispielsweise Triethylphosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-Tolyl)-phosphan, Natri-um-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris-(2,4-tert-butylphenyl)-phosphit getrennt zur Reaktion zugibt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Difluormethylthiazolylcarboxhalogenanilide der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Boronsäurederivat der Formel (V) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Difluormethylthiazolylcarboxanilid-Boronsäure-Derivates der Formel (VI) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Halogenbenzolderivat der Formel (VII) ein.

5

15

20

Die erfindungsgemäßen Verfahren a), b), c) und d) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans; Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora; Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder

30 Pseudoperonospora cubensis;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola; Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae; Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

5 Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

10 Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

20 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.
- Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden

 Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfol-

gender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

15

20

10

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Emteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzensorten.

WO 03/066610 PCT/EP03/00589

- 18 -

zenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

30

25

5

10

15

20

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und

- 19 -

Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

5 Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora puetana,

10 Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

Penicillium, wie Penicillium glaucum,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

15 Trichoderma, wie Trichoderma viride,

Escherichia, wie Escherichia coli,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

20 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

25

30

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie 5

10

15

20

25

30

Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage; z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

10

5

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

- Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb,
- 20 Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
 Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran,
 Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph,
 Dodine, Drazoxolon,
- 25 Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
 Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan,
 Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam,
 Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol,
 Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-
- Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

WO 03/066610 PCT/EP03/00589

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

- Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazo-
- Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxyfen,
 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine,

phos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Tebuconazol, Teclostalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thisluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclosos-methyl, Tolyl-

- fluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
 - Dagger G, OK-8705, OK-8801,

5

15

- 25 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 (E)-α-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

- 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
- 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
- 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
- 5 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
 - 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 - 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 - 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
- 10 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 - 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 - 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-
- methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
 - 2-Aminobutan,
 - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 - 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
- 20 2-Phenylphenol(OPP),
 - 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
 - 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 - 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
- 25 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 - 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 - 8-Hydroxychinolinsulfat,
 - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 - bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxyl-2,5-thiophendicarboxylat,
- 30 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 - cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,

Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,

Kaliumhydrogencarbonat,

Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

- 5 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 - Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 - N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
- N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 - N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 - N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 - N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
 - N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
- N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 - N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat.
 - O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
 - S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
- spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
 - 4-[3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,

- Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalarn, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.
 - Insektizide / Akarizide / Nematizide:
 - Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
- Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos,

- 5 Butocarboxim, Butylpyridaben,
 - Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos,
- 10 Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,
 - Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,
- Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate,
- Fipronil, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron,
 Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate,
 Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

- 25 Kempolyederviren, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,
- Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron, Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M,
 Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
 Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,

- Pirimiphos M, Profenosos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiosos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclosos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidisen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Ribavirin,
- Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,
- Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Thetacypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Tri
- 10 flumuron, Trimethacarb,
 - Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii,
 - YI 5302, Zeta-cypermethrin, Zolaprofos
 - (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
- 15 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)imin
 - $\hbox{2-}(2-Chlor-6-fluor phenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl) phenyl]-4, 5-dihydro-oxazol$
 - 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 20 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 - $\hbox{2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid}$
 - 3-Methylphenyl-propylcarbamat
 - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
 - 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
- 25 3(2H)-pyridazinon
 - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
 - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon Bacillus thuringiensis strain EG-2348
- Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

 Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

WO 03/066610

20

25

30

- [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
 Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
 N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
- N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
 - N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
- O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
 N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid
 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol
- Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.
 - Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.
 - Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die

Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

- Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.
- Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.
- 25 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

WO 03/066610

5

10

15

20

25

30

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die 5

10

15

20

25

30

PCT/EP03/00589

Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylhamstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylhamstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 Verfahren a)

10

0,288 g (1,3 mmol) 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin und 0,33 g (1,5 mmol) 2-Methyl-4-(difluormethyl)-1,3-thiazol-5-carbonylchlorid werden in 6 ml Tetrahydro-furan gelöst und mit 0,36 ml (2,6 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird aufkonzentriert und mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 0,434 g (84 % d. Th.) an N-(3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-methyl-4-(difluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid mit dem logP (pH2,3) = 3,28.

Analog Beispiel 1, sowie entsprechend den Angaben in den allgemeinen Beschreibungen der Verfahren a) und b), werden die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

$$F_2HC$$
 N
 S
 R^1
 R^5
 R^4
 R^4

Tabelle 1

Bsp.	R ¹	\mathbb{R}^2	R ³	R ⁴	R ⁵	logP
2	Н	Н	Br	Н	H	3,47
3	Н	H	CF ₃	Н	Н	3,52
4	Н	Cl	Н	H	Н	3,37
5	Н	Н	OCF ₃	· H	Н	3,72
6	Н	H	SCH ₃	Н	Н	3,39
7	Н	Н	F	Н	Н	3,09
8	Н	C1	Cl	Н	Н	3,58
9	Cl	Н	C1	Н	Н	3,58
10	CH ₃	Н	Cl	Н	Н	3,77
11	Н	F	Cl	Н	Н	3,29
12	Н	Cl	CH ₃	Н	Н	3,62
13	F	Н	Cl	Н	Н	3,26
14	Н	F	Н	Cl	Н	3,36
15	F	Н	Br	Н	H	3,34
16	Н	CH ₃	Cl	Н	Н	3,66
17	Н	Cl	Н	Cl	Н	3,7
18	Н	F	Н	F	Н	3,07
19	Н	CF ₃	Cl	Н	Н	3,66
20	Н	F	F	Н	Н	3,04
21	Н	Н	Cl	Н	Н	3,27
22	Н	F	Br	Н	Н	3,36
23	H	F	CF ₃	Н	Н	3,43
24	F	Н	F	Н	Н	2,93
25	Н	H	CN	Н	Н	2,51
26	Н	Н	Н	Н	Н	3,50

Herstellung eines Vorproduktes der Formel (III)

Beispiel (III-1)

5

10

15

38,8 g (223 mmol) 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure, 40,6 g (186 mmol) 2-Iodanilin werden in 220 ml Toluol, 22 ml Ethanol und 45 ml einer 4 M Natriumhydrogencarbonatlösung unter Argon gelöst. Hierzu gibt man 4,3 g (4 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) lässt die Reaktionslösung 16 Stunden bei 80 °C unter Argon rühren. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 22,5 g (48 % d. Th.) 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin (Reinheit 88%) mit dem logP (pH2,3) = 3,01.

Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

5

Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

- Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).
- Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

- 35 -

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

10 Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

20

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.

25 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle A:			
Venturia - T	est (Apfel) / protektiv	-	
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
Gemäß EP-A	0 545 099:		
3.37	F ₃ C NH F	10	32
Erfindungsge	mäß:		
2	F ₂ HC N H S CH ₃	10	100
3	F ₂ HC O N H CF ₃	10	100
4	F ₂ HC O N H CI	10	100

Tabelle A: Venturia - Test (Apfel) / protektiv				
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad	
5	F ₂ HC ON H OCF ₃	10	87	
6	F ₂ HC N H SCH ₃	10	99	
7	F ₂ HC N H F	10	100	
9	F ₂ HC N H CI	10	98	
10	F ₂ HC N H CH ₃	10	100	

Tabelle A:			
Venturia - T	est (Apfel) / protektiv		
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
11	F ₂ HC N H CI	10	100
12	F ₂ HC O H CI CH ₃	10	100

- 39 -

Beispiel B

15

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des
Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit *Botrytis cinerea* bewachsene
Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten
Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle B:			***************************************
Botrytis - Te	st (Bohne) / protektiv		
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
Gemäß EP-A	0 545 099:		
3.37	F ₃ C N H CH ₃	100	50
Erfindungsge	mäß:		
2	F ₂ HC N H H Br	100	100
3	F ₂ HC N H CF ₃	100	100
4	F ₂ HC ON H	100	100

<u>Tabelle B:</u> Botrytis - Test (Bohne) / protektiv			
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
5	F ₂ HC N H OCF ₃	100	79
6	F ₂ HC N H SCH ₃	100	94
7	F ₂ HC O N H F	100	94
9	F ₂ HC O N CI	100	95
10	F ₂ HC O N CH ₃	100	100

Tabelle B:	est (Bohne) / protektiv		
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
11	F ₂ HC N H CI	100	100
12	F ₂ HC N H CI CH ₃	100	100

- 43 -

Beispiel C

In vitro-Test zur ED₅₀-Bestimmung bei Mikroorganismen

5

In die Kavitäten von Mikrotiterplatten wird eine methanolische Lösung des zu prüfenden Wirkstoffs, versetzt mit dem Emulgator PS16, pipettiert. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, werden je Kavität 200 µl Potato-Dextrose-Medium hinzugefügt.

10

15

Das Medium wurde vorher mit einer geeigneten Konzentration von Sporen bzw. Mycel des zu prüfenden Pilzes versetzt.

Die resultierenden Konzentrationen des Wirkstoffs betragen 0.1, 1, 10 und 100 ppm. Die resultierende Konzentration des Emulgators beträgt 300 ppm.

Die Platten werden anschließend 3-5 Tage auf einem Schüttler bei einer Temperatur von 22°C inkubiert bis in der unbehandelten Kontrolle ein ausreichendes Wachstum feststellbar ist.

20

Die Auswertung erfolgt photometrisch bei einer Wellenlänge von 620 nm. Aus den Messdaten der verschiedenen Konzentrationen wird die Wirkstoffdosis, die zu einer 50%igen Hemmung des Pilzwachstums gegenüber der unbehandelten Kontrolle führt (ED₅₀), berechnet.

25

<u>Tabelle C:</u> In vitro-Test zur ED ₅₀ -Bestimmung bei Mikroorganismen				
Bsp.	Wirkstoff	Mikroorganismus	ED ₅₀ -Wert	
Gemäß EP-A	<u>0 545 099:</u>			
3.37	F ₃ C N H F	Rhizoctonia solani Septoria tritici	> 100 84,24	
Erfindungsge	тäß:		_	
3 .	F ₂ HC O N H CF ₃	Rhizoctonia solani Septoria tritici	< 0,1 0,36	
4	F ₂ HC N H CI	Rhizoctonia solani Septoria tritici	< 0,1 0,45	
5	F ₂ HC N H OCF ₃	Rhizoctonia solani Septoria tritici	< 0,1 0,25	

Tabelle C:			
Bsp.	zur ED ₅₀ -Bestimmung bei Mi Wirkstoff	Mikroorganismus	ED ₅₀ -Wert
6	F ₂ HC N N N S CH ₃	Rhizoctonia solani Septoria tritici	3,25 3,51
7	F ₂ HC N N S CH ₃	Rhizoctonia solani Septoria tritici	0,48 0,68

Patentansprüche

1. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I)

$$F_2HC$$
 O
 N
 CH_3
 R^2
 R^4
 R^4
 R^5
 R^4

5 in welcher

10

15

20

25

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen, mit der Maßgabe, dass R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

 R^1 und R^2 oder R^2 und R^3 außerdem gemeinsam für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Alkenylen stehen.

2. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Cyclopropyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio oder Trifluormethylthio stehen, mit der Maßgabe, dass R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

- R¹ und R² oder R² und R³ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Butadienylen stehen.
- Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in
 welcher
 - R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio oder Trifluormethylthio stehen, mit der Maßgabe, dass R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen.
 - 4. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - R¹, R², R⁴ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen und
- 15 R³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat.

10

- Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - R^1 , R^2 , R^4 und R^5 jeweils für Wasserstoff stehen und
- 20 R³ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht.
 - 6. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
- 25 R², R⁴ und R⁵ für jeweils Wasserstoff stehen und
 R¹ und R³ unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.
- Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in
 welcher
 - R², R⁴ und R⁵ für jeweils Wasserstoff stehen und

- R¹ und R³ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl stehen.
- 8. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

 R^{1} , R^{4} und R^{5} jeweils für Wasserstoff stehen und

- R² und R³ unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.
- 9. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹, R⁴ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen und

R² und R³ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl stehen.

15

20

5

- 10. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - R¹, R³ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen und
- R² und R⁴ unabhängig voneinander die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.
- 11. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - R¹, R³ und R⁵ jeweils für Wasserstoff stehen und
- 25 R² und R⁴ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl stehen.
 - 12. Difluormethylthiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R⁵ für Wasserstoff steht.

30

13. Verfahren zum Herstellen von Difluormethylthiazolylcarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II)

$$F_2HC$$
 X^1
 CH_3
 CH_3
 (II)

in welcher

X1 für Halogen steht,

5

mit Anilinderivaten der Formel (III)

$$R^{1}$$
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
(III)

in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

b) Difluormethylthiazolylcarboxhalogenanilide der Formel (IV)

$$F_2HC$$
 N
 CH_3
 (IV)

in welcher

X² für Brom oder Iod steht,

5

10

15

20

mit Boronsäurederivaten der Formel (V)

$$G^{1}$$
 $O - G^{2}$ R^{1} R^{5} R^{4} (V)

in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

G¹ und G² jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

c) Difluormethylthiazolylcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

in welcher

G³ und G⁴ jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

mit Halogenbenzolderivaten der Formel (VII)

- 51 -

in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X³ für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

10

20

25

5

- 14. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Thiazolylcarboxanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 15. Verwendung von Thiazolylcarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.
 - 16. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
 - 17. Verfahren zum Herstellen von Mitteln zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
 - 18. Difluormethylthiazolylcarboxhalogenanilide der Formel (TV)

$$F_2HC$$
 N
 CH_3
 (IV)

in welcher

X² für Brom oder Iod steht.

- 5 19. Verfahren zum Herstellen von Difluormethylthiazolylcarboxhalogenaniliden der Formel (IV) gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - d) Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II)

$$F_2HC$$
 X^1
 CH_3
 (II)

10

in welcher

X¹ für Halogen steht,

mit 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin umsetzt.

15 20. Difluormethylthiazolylcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

in welcher

 G^3 und G^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen.

- 21. Verfahren zum Herstellen von Difluormethylthiazolylcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5 e) Difluormethylthiazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II)

in welcher

X¹ für Halogen steht,

10 mit Anilinboronsäurederivaten der Formel (VIII)

in welcher

G³ und G⁴ die in Anspruch 20 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In onal Application No PCT/EP 03/00589

A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C07D277/56 A01N43/78		·
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	tion and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		•
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classificatio ${\tt C07D-A01N}$	n symbols)	·
	ion searched other than minimum documentation to the extent that su		
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)	
EPO-In	ternal, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9 June 1993 (1993-06-09) cited in the application page 15-18		1-21
Α	WO 97 08148 A (BASF AG ;EICKEN KA RANG HARALD (DE); HARREUS ALBRECH 6 March 1997 (1997-03-06) tables		1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 02, 2 April 2002 (2002-04-02) & JP 2001 302605 A (SUMITOMO CHEM 31 October 2001 (2001-10-31) abstract; table 6	CO LTD),	1-21
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed	in annex.
° Special ca	ategories of cited documents :	"T" later document published after the inte	rnational filing date
	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
'E' earlier	tered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention 'X' document of particular relevance; the c	talmed invention
filing o	tate ant which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to
citatio	n or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the c cannot be considered to involve an inv	
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or mo ments, such combination being obviou	
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. *8* document member of the same patent	family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	erch report
4	April 2003	11/04/2003	
Name and i	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Lauma B	
ļ	Fax: (+31-70) 340-3016	Lauro, P	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: nal Application No
PCT/EP 03/00589

Patent document cited in search report				Patent family member(s)		Publication date
EP 054509	9 A	09-06-1993	AT	149487		15-03-1997
			AU	656243	B2	27-01-1995
			AU	2855492	Α	27-05-1993
			CA	2081935	.A1	23-05-1993
			CZ	9203448	A3	13-10-1993
			CZ	289478	B6	16-01-2002
			DE	59208113	D1	10-04-1997
			DK	545099	T3	24-03-1997
			EP	0545099	A2	09-06-1993
			ES	2098421	T3	01-05-1997
			GR	3023336	T3	29-08-1997
			HU	62861	A2	28-06-1993
			ΙL	103614	Α	24-09-1998
			JP	3202079	B2	27-08-2001
			JP	5221994	Α	31-08-1993
			JP	2001253802	Α	18-09-2001
			JΡ	2001316210	Α	13-11-2001
			KR	267518	B1	16-10-2000
			NZ	245194	Α	27-02-1996
			PL	296677	A1	18-10-1993
			SK	344892	A3	08-03-1995
			US	5480897	Α	02-01-1996
			US	5556988	A	17-09-1996
			US	5589493	Α	31-12-1996
			US	5330995	Α	19-07-1994
			ZA	9208977	A	19-05-1994
WO 97081	8 A	06-03-1997	DE	19531813		06-03-1997
			AU	6928596		19-03-1997
			WO	9708148		06-03-1997
			EP	0847388		17-06-1998
			JР	11511449		05-10-1999
			US	5998450	Α	07-12-1999
JP 20013)2605 A	31-10-2001	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interactionales Aktenzeichen
PCT/FP 03/00589

			101/11 03/	
A. KLASSIF IPK 7	CO7D277/56 A01N43/78		· 	
Noah Jenti	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	Sifikation and decima		
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass RCHIERTE GEBIETE	and our IPK		
Recherchien	ler Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	le)		
IPK 7	C07D A01N		·	
Recherchiert	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sov	weit diese unter die red	cherchierten Gebiete	tallen
Während der	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank u	nd evil. verwendete S	Suchbegriffe)
EPO-Int	ternal, PAJ, CHEM ABS Data			
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht komm	ienden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	_	<u></u>		
А	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9. Juni 1993 (1993-06-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 15-18			1-21
A	WO 97 08148 A (BASF AG ;EICKEN KA RANG HARALD (DE); HARREUS ALBRECH 6. März 1997 (1997-03-06) Tabellen			1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 02, 2. April 2002 (2002-04-02) & JP 2001 302605 A (SUMITOMO CHEM 31. Oktober 2001 (2001-10-31) Zusammenfassung; Tabelle 6	I CO LTD),		1-21
	lere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu lehmen	X Siehe Anhan	g Patentfamilie	
* Besondere *A* Veröffer aber n *E* åfferes Anmel *L* Veröffer schein andere soll od ausge! *O* Veröffe eine B	e Kalegorien von angegebenen Veröffentlichungen : intlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, incht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen kledatum veröffentlicht worden ist nllichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbercht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie rführt) millichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, senutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	oder dem Priorität Anmeldung nicht I Erfindung zugrunt Theorie angegebe "X" Veröffentlichung von kann allein aufgru erfinderischer Tät "Y" Veröffentlichung von kann nicht als auf werden, wenn die Veröffentlichunge	tsdatum veröffentlich kollidiert, sondem nu deliegenden Prinzips en ist on besonderer Bedeund dieser Veröffentli igkeit beruhend betre on besonderer Bedet erfinderischer Tätigt v Veröffentlichung må m dieser Kategorie in i für einen Fachmann	ulung; die beanspruchte Effindung kelt beruhend betrachtet I einer oder mehreren anderen I Verbindung gebracht wird und In nahellegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	, — 	es internationalen Re	
4	. April 2003	11/04/	2003	
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter	Bediensteter	
	NL - 2200 TV Hijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Lauro,	P	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inti nales Aktenzeichen
PCT/EP 03/00589

lm R	echerchenbericht		Datum der		Mitglied(er) der	Datum der
	rtes Patentdokumen	t	Veröffentlichung		Patentiamilie	Veröffentlichung
EP	0545099	A	09-06-1993	AT	149487 T	15-03-1997
				AU	656243 B2	27-01-1995
				AU -	2855492 A	27-05-1993
				CA	2081935 A1	23-05-1993
				CZ	9203448 A3	13-10-1993
				CZ	289478 B6	16-01-2002
				DE	59208113 D1	10-04-1997
				DK	545099 T3	24-03-1997
				EΡ	0545099 A2	09-06-1993
				ES	2098421 T3	01-05-1997
				GR	3023336 T3	29-08-1997
				HU	62861 A2	28-06-1993
				ΙL	103614 A	24-09-1998
				JP	3202079 B2	27-08-2001
				JP	5221994 A	31-08-1993
				JP	2001253802 A	18-09-2001
				JP	2001316210 A	13-11-2001
				KR	267518 B1	16-10-2000
				NZ	245194 A	27-02-1996
				PL	296677 A1	18-10-1993
				SK	344892 A3	08-03-1995
				US	5480897 A	02-01-1996
				US	5556988 A	17-09-1996
				US	5589493 A	31-12-1996
				US	5330995 A	19-07-1994
				ZA	9208977 A	19-05-1994
WO	9708148	A	06-03-1997	DE	19531813 A1	06-03-1997
				AU	6928596 A	19-03-1997
				WO	9708148 A1	06-03-1997
				EP	0847388 A1	17-06-1998
				JP	11511449 T	05-10-1999
_				US	5998450 A	07-12-1999
JP	2001302605	Α	31-10-2001	KEIN	F	